

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 80106460.1

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 69/15**
C 07 C 67/54

(22) Anmeldetag: 23.10.80

(30) Priorität: 31.10.79 DE 2943985

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.05.81 Patentblatt 81/19

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: Roscher, Günter, Dr.
Altkönigstrasse 7
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(72) Erfinder: Schmidt, Karl-Heinz, Dr.
Taubenberg 86
D-6270 Idstein/Taunus(DE)

(72) Erfinder: Langner, Horst
Staufenstrasse 32
D-6234 Hattersheim am Main(DE)

(72) Erfinder: Neu, Hermann, Dr.
Wilhelmstrasse 14
D-6078 Neu-Isenburg(DE)

(72) Erfinder: Lienert, Aladar, Dr.
Am Steinbruch 6
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(72) Erfinder: Dempf, Dominik, Dr.
Schifferlehnerstrasse 1
D-8261 Mehring-Öd(DE)

(72) Erfinder: Kaiser, Klaus
Orffstrasse 6a
D-8263 Burghausen/Salzach(DE)

(64) Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus Gemischen mit Vinylacetat und Essigsäure.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus dem Gasgemisch, das bei der Herstellung von Vinylacetat durch Umsetzung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff an Palladium oder Palladiumverbindungen enthaltenden Katalysatoren in der Gasphase gebildet wird und das als Hauptbestandteile Essigsäure, Vinylacetat, Wasser, Kohlendioxid und Ethylen enthält. Dabei gewinnt man zunächst

- a) durch Abkühlung des aus der Reaktionszone austretenden Gasgemisches ein die Hauptmenge der Essigsäure, des Vinylacetats und des Wassers enthaltendes Kondensat und
- b) aus dem in Schritt a) nicht kondensierten Gas durch Absorption mit Essigsäure eine das restliche Vinylacetat und das restliche Wasser enthaltende essigsaure Lösung. Dann führt man
- c) das in Schritt a) erhaltene Kondensat und die in Schritt b) erhaltene Lösung getrennt voneinander derselben Destillationskolonne zu. Das Wasser wird mit dem Vinylacetat als Azeotropbildner über Kopf destilliert, wobei die Ein-

- speisungsstelle des Kondensats oberhalb der Einspeisungsstelle der Lösung liegt. Schließlich zieht man aus dem sich in eine Wasserphase und eine Vinylacetatphase trennenden Destillat die Wasserphase ab.

Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus Gemischen mit Vinylacetat und Essigsäure

Die Herstellung von Vinylacetat durch Umsetzung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen an Festbettkatalysatoren in der Gasphase ist bereits bekannt. Die Reaktion erfolgt im allgemeinen bei Drucken von 1 bis 25 bar und Temperaturen von 100 bis 250°C. Geeignete Katalysatoren enthalten einen Edelmetallanteil und einen Aktivatoranteil. Der Edelmetallanteil besteht aus Palladium und/oder dessen Verbindungen; zusätzlich können noch Gold oder dessen Verbindungen anwesend sein. Der Aktivatoranteil besteht aus Verbindungen von Elementen der 1. Hauptgruppe und/oder der 2. Hauptgruppe und/oder Cadmium. Diese aktiven Komponenten werden auf Träger in feiner Verteilung aufgebracht, wobei als Trägermaterial im allgemeinen Kieselsäure oder Aluminiumoxid verwendet wird.

Im allgemeinen liegt der Palladiumgehalt im Katalysator zwischen 0,5 und 5 Gew.-%.

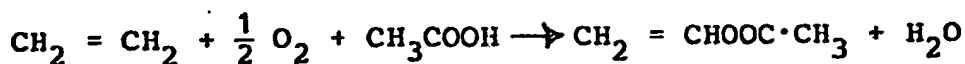
Wird Gold bzw. eine seiner Verbindungen eingesetzt, so wird es in einem Anteil von 0,01 bis 4 Gew.-% zugegeben.

Jeder einzelne Aktivator wird im allgemeinen ebenfalls in einem Anteil von 0,01 bis 4 Gew.-% zugegeben. Bei allen drei Prozentangaben wird jeweils der Metallanteil der Komponente auf die Gesamtmasse des Trägerkatalysators bezogen. Bevorzugt sind folgende Katalysatoren:

Palladium/Alkali/Cadmium sowie Palladium/Gold/Alkali, wobei Palladium bzw. Gold als Metalle oder Verbindungen im fertigen Katalysator vorliegen können und wobei als Alkalielement Kalium bevorzugt ist (in Form eines Carboxylats).

Besonders bevorzugt sind die Katalysatoren Palladiumacetat/Kaliumacetat/Cadmiumacetat, sowie Palladiumacetat/Bariumacetoaurat/Kaliumacetat.

- 5 Aufgrund der Stöchiometrie wird pro Mol Vinylacetat bereits ein Mol Wasser gebildet:



- 10 Da ein Teil des umgesetzten Ethylens jedoch zu CO_2 und Wasser verbrennt:



- 15 wird pro Mol Vinylacetat mehr als ein Mol Wasser gebildet; im allgemeinen beträgt die gebildete Wassermenge gewichtsmäßig etwa ein Viertel der hergestellten Vinylacetatmenge.
- 20 Das zur Reaktion eingesetzte Gemisch enthält einen mehrfachen molaren Überschuß über die Stöchiometrie an Ethylen. Dementsprechend ist der Ethylenumsatz bei der Reaktion gering und das nicht umgesetzte Ethylen muß im Kreislauf zur Reaktion zurückgeführt werden. Die Abtrennung
- 25 des gebildeten Vinylacetats aus dem Gasgemisch hinter dem Vinylacetatreaktor erfolgt in zwei oder mehr Stufen. Zunächst wird das den Reaktor verlassende heiße Reaktionsgemisch, das im wesentlichen aus nicht umgesetztem Ethylen, nicht umgesetzter Essigsäure, nicht umgesetztem Sauerstoff, Vinylacetat, Reaktionswasser, CO_2 , sowie mit dem
- 30 Sauerstoff und Ethylen eingebrachten Inerten (z.B. N_2 und Argon) besteht, abgekühlt. Dabei wird der größte Teil der Essigsäure, des Vinylacetats und des Wassers kondensiert. Das entstehende flüssige Gemisch wird im folgenden
- 35 als "Kondensat" bezeichnet. Ein Teil des Vinylacetats (sowie der Essigsäure und des Wassers) verbleibt dabei entsprechend dem Partialdruck im nicht kondensierten

Restgas das hauptsächlich aus Ethylen, CO_2 und Inerten besteht. Dieser Vinylacetatanteil wird in einer mit Essigsäure als Absorptionsflüssigkeit betriebenen Waschkolonne aus dem Restgas vor dessen Rückführung zur Reaktion entfernt. Die entstehende Lösung, im folgenden auch als "Sumpfablauf der Essigsäurewäsche" bezeichnet, wird nach dem Stand der Technik mit dem Kondensat zu dem sogenannten "Rohvinylacetat" vereinigt. Das Kondensat enthält etwa 15-30 Gew.-% Vinylacetat und 6-11 Gew.-% Wasser, der Rest sind Essigsäure und Spuren anderer Nebenprodukte (wie Ethylacetat, Ethylendiacetat, Acetaldehyd). Die Kondensatmenge ist etwa 1-3 mal so groß wie die Menge des Sumpfablaufs der Essigsäurewäsche. Dieser enthält etwa 15-30 Gew.-% Vinylacetat und 1-3 Gew.-% Wasser, ist also wasserärmer als das Kondensat; der Rest ist im wesentlichen Essigsäure. Das aus dem Kondensat und dem Sumpfablauf der Essigsäurewäsche gebildete Rohvinylacetat enthält etwa 15-30 Gew.-% Vinylacetat, 5-8 Gew.-% Wasser, der Rest ist im wesentlichen Essigsäure. Das Rohvinylacetat wird destillativ aufgetrennt in reines Vinylacetat und Essigsäure, die als sogenannte Rückessigsäure wieder der Reaktion zugeführt wird.

Die destillative Aufarbeitung des Rohvinylacetats wird im allg. nach einem der beiden folgenden Verfahren durchgeführt: Bei der einen Variante (DE-OS 1 807 738, DE-OS 1 768 412) werden in einer ersten Kolonne das Vinylacetat und das Wasser über Kopf destilliert und als Sumpf Essigsäure abgezogen.

Aus dem sich in zwei Phasen trennenden Destillat wird die Wasserphase abgezogen. Ein Teil der Vinylacetatphase wird als Rücklauf verwendet und dient dabei gleichzeitig als Azeotropbildner für das über Kopf zu destillierende Wasser. Der verbleibende Teil der (wassergesättigten) Vinylacetatphase wird in einer zweiten Kolonne getrocknet, indem ein Teil als Azeotrop mit dem noch darin enthaltenen Wasser über Kopf destilliert wird. Der andere Teil gelangt

in den wasserfreien Sumpf dieser zweiten Kolonne und wird in einer dritten Kolonne zu reinem Vinylacetat, das über Kopf destilliert, und Hochsiedern sowie Polymeren, die als Sumpf abgezogen werden, aufgearbeitet.

5

Bei der zweiten Variante der Rohvinylacetat-Aufarbeitung (DE-PS 1 282 014 und DE-PS 1 668 063) wird in einer ersten Kolonne mit Vinylacetat als Azeotropbildner das Wasser über Kopf destilliert; aus dem sich in zwei Phasen trennenden Destillat wird nur die Wasserphase abgezogen und die gesamte Vinylacetatphase als Rücklauf in die Kolonne zurückgeführt. In einer besonderen Ausführungsform enthält diese Kolonne noch einen Aufsatz zur Abtrennung von Leichtsiedern (z.B. Acetaldehyd), die niedriger
10 sieden als Vinylacetat. In diesem Fall werden Vinylacetat und Wasser unterhalb dieses Aufsatzes entnommen und einem Phasentrenner zugeführt. Die Wasserphase wird wieder abgezogen und die Vinylacetatphase wieder als Rücklauf unterhalb der Entnahmestelle für Vinylacetat/Wasser in
15 die Kolonne zurückgeführt. Am Kopf des Kolonnenaufsatzes können dann direkt die Leichtsieder abgezogen werden. Als Sumpf der Kolonne wird ein wasserfreies Vinylacetat/Essigsäure-Gemisch abgezogen, das in einer zweiten Kolonne getrennt wird in reines Vinylacetat (Kopfprodukt)
20 und Essigsäure (Sumpfprodukt).
25

Bei beiden Aufarbeitungsvarianten erfordert die Abtrennung des Wassers 60-80 % der insgesamt für die Gewinnung von reinem Vinylacetat aufzuwendenden Energie. Jede Verbesserung bei der destillativen Wasserabtrennung bedeutet
30 deshalb eine wesentliche Verfahrensverbesserung. Ein Maß für den Energieverbrauch bei der Entwässerung ist der Prozentgehalt an Wasser im Destillat der Kolonne für die Azeotropentwässerung. Eine hohe Wasserkonzentration
35 in dem genannten Destillat bedeutet, daß für die azeotrope Wasserausschleusung weniger Vinylacetat mitverdampft und daher weniger Energie aufgewendet wurde als bei kleinerer

Wasserkonzentration im Destillat.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren, durch das
5 der Energieverbrauch für die Entwässerung des Rohvinyl-
acetats wesentlich vermindert wird.

Das Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus dem Gasge-
misch, das bei der Herstellung von Vinylacetat durch Um-
setzung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff an
10 Palladium oder Palladiumverbindungen enthaltenden Kataly-
satoren in der Gasphase gebildet wird und das als Haupt-
bestandteile Essigsäure, Vinylacetat, Wasser, Kohlen-
dioxid und Ethylen enthält, wobei man

- 15 a) durch Abkühlung des aus der Reaktionszone austretenden
Gasgemisches ein die Hauptmenge der Essigsäure, des
Vinylacetats und des Wassers enthaltendes Kondensat
gewinnt
- b) aus dem in Schritt a) nicht kondensierten Gas durch
20 Absorption mit Essigsäure eine das restliche Vinyl-
acetat und das restliche Wasser enthaltende essigsäure
Lösung gewinnt,
ist dadurch gekennzeichnet, daß man
- c) das in Schritt a) erhaltene Kondensat und die in
25 Schritt b) erhaltene Lösung getrennt voneinander der-
selben Destillationskolonne zuführt und das Wasser
mit dem Vinylacetat als Azeotropbildner über Kopf
destilliert, wobei die Einspeisungsstelle des Konden-
sats oberhalb der Einspeisungsstelle der Lösung liegt,
30 und
- d) aus dem sich in eine Wasserphase und eine Vinylacetatphase
trennenden Destillat die Wasserphase abzieht.

Die Vinylacetatphase wird anschließend beispielsweise wie in
35 einem der beiden oben erwähnten Destillationsverfahren
zu reinem Vinylacetat weiterverarbeitet.

In Schritt a) wird das Gasgemisch i. allg. auf 15-50°C, vorzugsweise auf 25-40°C abgekühlt. Die Absorption des restlichen Vinylacetats und Wassers in Schritt b) erfolgt i. allg. in einer Waschkolonne mit Essigsäure als Absorptionsmittel. Die in Schritt c) benutzte Destillationskolonne hat i. allg. 50-80 Böden. Die Einspeisungsstellen von Kondensat und Lösung haben i. allg. einen Abstand von 4-30, vorzugsweise 6-20 Böden. Die Einspeisungsstelle des Kondensats liegt dabei i. allg. mindestens 5 Böden unterhalb des Kolonnenkopfes und mindestens 30 Böden oberhalb des Kolonnensumpfes.

Der Wassergehalt im Destillat der Kolonne ist bei der erfindungsgemäßen getrennten Einspeisung des wasserreicheren Kondensats aus Schritt a) und der wasserärmeren Lösung aus Schritt b) wesentlich höher als bei der gemeinsamen Einspeisung nach dem Stand der Technik.

Das Verfahren wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Allg. Versuchsbeschreibung (vgl. Figur):

In einer Glockenbodenkolonne (1) aus Glas (mit Vakuummantel, elektrischer Sumpfbeheizung, 60 Böden, Innendurchmesser 50 mm) wird (wasserreiches) Kondensat aus Vorratsgefäß (2) durch Leitung (3) über Pumpe (4) und Strömungsmesser (5) dem 45. Boden zugeführt. Aus Vorratsgefäß (6) wird (wasserarmer) Sumpfablauf der Essigsäurewäsche durch Leitung (7) über Pumpe (8) und Strömungsmesser (9) wahlweise entweder über Ventil (10) und Leitung (3) gemeinsam mit dem Kondensat dem 45. Boden der Kolonne (1) zugeführt, oder getrennt vom Kondensat durch Leitung (11) über Ventil (12) dem 30. Boden. Die am Kopf der Kolonne (1) anfallenden Dämpfe gelangen durch Leitung (13) in den Wasserkühler (14). Das dort verflüssigte Destillat gelangt über Leitung (15) in das Sammelgefäß (16), wo es sich in zwei Phasen trennt. Die wäßrige untere Phase (17) wird über Leitung (18) abgezogen und verworfen. Die Vinylacetatphase (19) wird über Leitung (20) abgezogen. Sie wird gemäß der oben beschriebenen 2. Variante der Vinylacetataufarbeitung über Pumpe (21) und Strömungsmesser (22) - nach Ausschleusung einer geringen Teilmenge über Leitung (23) und Strömungsmesser (24) zur Entfernung von kleinen Mengen Acetaldehyd, die durch Vinylacetat-Hydrolyse gebildet werden - als Rücklauf zum Kopf der Kolonne (1) zurückgeführt. Aus Vorratsgefäß (25) wird durch Leitung (26) über Pumpe (27), Strömungsmesser (28) und Leitung (20) eine Stabilisatorlösung auf den Kopf von Kolonne (1) gepumpt. Der Flüssigkeitsstand im Sumpf (29) der Kolonne (1) wird konstant gehalten, indem man über Leitung (30) und Strömungsmesser (31) eine entsprechende Menge wasserfreies Vinylacetat/Essigsäure-Gemisch abzieht.

Vergleichsbeispiel

Man benutzt die eben beschriebene Versuchsanordnung.
Vorratsgefäß (2) enthält eine Mischung von 30 Gew.-%
5 Vinylacetat, 11 Gew.-% Wasser, 59 Gew.-% Essigsäure
(= Kondensat, das durch Abkühlung des den Vinylacetat-
reaktor verlassenden Gasgemischs erhalten wurde). Vor-
ratsgefäß (6) enthält eine Mischung von 30 Gew.-%
Vinylacetat, 2 Gew.-% Wasser, 68 Gew.-% Essigsäure
10 (= Sumpfablauf aus der Essigsäurewäsche des nicht kon-
densierten Restgases).

Aus Vorratsgefäß (2) werden dem 45. Boden der Kolonne
(1) 1000 g/h Mischung zugeführt und aus Vorratsgefäß
15 (6) bei geöffnetem Ventil (10) und geschlossenem Ventil
(12) 600 g/h Mischung. Dies entspricht einem Gesamtge-
mischzulauf auf den 45. Boden der Kolonne (1) von 1600
g/h, der 30 Gew.-% Vinylacetat, 7.6 Gew.-% Wasser und
62.4 Gew.-% Essigsäure enthält. Die Sumpfheizung der
20 Kolonne (1) wird nun so eingestellt, daß 2400 g/h an
organischer Phase in Destillatsammelgefäß (16) anfallen.
Die gesamte organische Phase (19) wird über Pumpe (21)
und Strömungsmesser (22) auf den Kopf der Kolonne (1) zu-
rückgepumpt. Über Strömungsmesser (24) werden 20 g/h
25 aus diesem Rücklauf ausgeschleust.

Aus Vorratsgefäß (25) wird eine Lösung von 1 Gew.-%
Hydrochinon in Vinylacetat auf den Kopf der Kolonne (1)
gepumpt, die Menge beträgt 20 g/h.

30

Am Sumpf der Kolonne (1) werden 1500 g/h Vinylacetat/
Essigsäure-Gemisch mit 1.9 Gew.-% Wassergehalt abgezogen.

Im Destillatsammelgefäß (16) fallen 95 g/h wäßrige Phase
35 (17) an, das sind 3,8 Gew.-% des gesamten Destillats
(wäßrige plus organische Phase).

Beispiel

Man geht vor wie im Vergleichsbeispiel, jedoch werden die beiden Mischungen in Kolonne (1) jetzt an verschiedenen Stellen eingespeist. Die Mischung aus Vorratsgefäß (2) wird zwar wie im Vergleichsbeispiel dem 45. Boden der Kolonne (1) zugeführt, die Zuführung der Mischung aus Vorratsgefäß (6) erfolgt jedoch jetzt bei geschlossenem Ventil (10) und geöffnetem Ventil (12) auf den 30. Boden der Kolonne (1). Am Sumpf der Kolonne (1) werden 1480 g/h Vinylacetat/Essigsäure-Gemisch abgezogen, dessen Wassergehalt 0.3 Gew.-% beträgt.

Im Destillatsammelgefäß (16) fallen 2400 g/h organische Phase (19) und 120 g/h wäßrige Phase (17) an, das heißt, 4.8 Gew.-% des gesamten Destillats entfallen auf die wäßrige Phase.

Gegenüber dem Vergleichsbeispiel ist die Wasserkonzentration (dh. der Gewichtsanteil der wäßrigen Phase) im Destillat von 3,8 Gew.-% auf 4,8 Gew.-% erhöht, das bedeutet eine relative Erhöhung um ca. 25 %.

Das bedeutet eine Einsparung an Destillationsenergie, bezogen auf die Gesamtdestillation (Verdampfungsenergie für organische plus Wasserphase) von ca. 20 % gegenüber dem Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus dem Gasgemisch, das bei der Herstellung von Vinylacetat durch Umsetzung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff an Palladium oder Palladiumverbindungen enthaltenden Katalysatoren in der Gasphase gebildet wird und das als Hauptbestandteile Essigsäure, Vinylacetat, Wasser, Kohlendioxid und Ethylen enthält, wobei man
- a) durch Abkühlung des aus der Reaktionszone austretenden Gasgemisches ein die Hauptmenge der Essigsäure, des Vinylacetats und des Wassers enthaltendes Kondensat gewinnt
- b) aus dem in Schritt a) nicht kondensierten Gas durch Absorption mit Essigsäure eine das restliche Vinylacetat und das restliche Wasser enthaltende essigsaure Lösung gewinnt, dadurch gekennzeichnet, daß man
- c) das in Schritt a) erhaltene Kondensat und die in Schritt b) erhaltene Lösung getrennt voneinander derselben Destillationskolonne zuführt und das Wasser mit dem Vinylacetat als Azeotropbildner über Kopf destilliert, wobei die Einspeisungsstelle des Kondensats oberhalb der Einspeisungsstelle der Lösung liegt, und
- d) aus dem sich in eine Wasserphase und eine Vinylacetatphase trennenden Destillat die Wasserphase abzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt c) benutzte Destillationskolonne 50 bis 80 Böden hat und die Einspeisungsstelle der Lösung 4-30 Böden unterhalb der Einspeisungsstelle des Kondensats liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Einspeisungsstelle der Lösung 6 - 20 Böden unterhalb der Einspeisungsstelle des Kondensats liegt.

